

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-179900

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int.Cl.

B32B 27/18
B05D 7/24

(21)Application number : 11-372593

(71)Applicant : TOOTSUYA:KK

(22)Date of filing : 28.12.1999

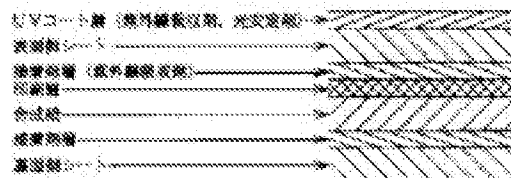
(72)Inventor : FUJI TORU

(54) WEATHER RESISTANT MATERIAL, WEATHER RESISTANT LAMINATED MATERIAL AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a weather resistant material having an effect of protecting a base material, a printed layer and the like and a photo-stabilizing effect at the same time, to provide a weather resistant laminated material suitable for a sign board of exhibited goods in a store or a convenience store and a sign board of a vending machine and to provide its manufacturing method.

SOLUTION: A weather resistant material comprises a base material such as a plastic sheet, a film, paper, synthetic paper or the like and an ultraviolet ray-curable resin coated layer laminated thereon, wherein the ultraviolet-curable resin coated layer contains an ultraviolet ray absorbing agent and a light stabilizer, the ultraviolet absorbing agent having a characteristic of ultraviolet absorbing wave length band different from the ultraviolet curing wave length band to absorb a specific wave length which causes deterioration of the material. A weather resistant laminated material comprises a printed layer, an adhesion layer and a reverse surface side sheet, each laminated on the reverse side of the surface side sheet having the UV coated layer on the surface thereof. A method for manufacturing the weather resistant laminated material includes a process of forming the UV coated layer on the surface of the surface side sheet and a process of laminating the printed layer, the adhesion layer and the reverse surface side sheet on the



reverse surface side of the surface side sheet by means of a high pressure flat press or lamination.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-179900
(P2001-179900A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース [*] (参考)
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	A 4 D 0 7 j
B 0 5 D 7/24	3 0 1	B 0 5 D 7/24	3 0 1 T 4 F 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-372593

(22) 出願日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(71) 出願人 000134305

株式会社トーツヤ

東京都豊島区東池袋 1 丁目37番 1 号

(72) 発明者 藤 徹

埼玉県戸田市笹目北町13-2 株式会社ト
ーツヤ内

(74) 代理人 100061642

弁理士 福田 武通 (外 2 名)

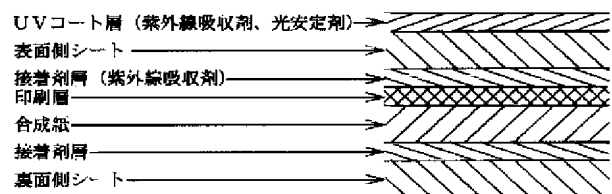
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性材料、耐候性積層材料及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 基材や印刷層などの保護効果と光安定効果とを併せ持つ耐候性材料、商店やコンビニエンスストアなどの商品陳列や自動販売機の看板等に好適な耐候性積層材料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 各種プラスチックシート、フィルム、紙、合成紙等の基材表面に紫外線硬化型樹脂コート層を設けてなる材料であって、紫外線硬化型樹脂コート層は、コート層の紫外線硬化波長とは異なった波長帯の特性吸収波長を有して材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫外線吸収剤と、光安定剤とを含有した耐候性材料、表面に、前記構成のUVコート層を設けた表面側シートの裏面側に、印刷層、接着剤層、裏面側シートが積層されてなる耐候性積層材料、表面側シートの表面に、前記構成のUVコート層を設け、高圧平面プレスやラミネート加工によりその裏面側に印刷層、接着剤層、裏面側シートを積層する耐候性積層材料の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 各種プラスチックシート、フィルム、紙、合成紙等の基材表面に紫外線硬化型樹脂コート層を設けてなる材料であって、紫外線硬化型樹脂コート層は、コート層の紫外線硬化波長とは異なった波長帯の特性吸収波長を有して材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫外線吸収剤と、光安定剤とを含有したものであることを特徴とする耐候性材料。

【請求項2】 紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系、シアノアクリレート系を用い、光開始剤は、4-ジアルキルアミノアセトフェノン、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノンを用いること特徴とする請求項1に記載の耐候性材料。

【請求項3】 表面に、紫外線硬化型樹脂コート層の紫外線硬化波長とは異なった波長帯の特性吸収波長を有して材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫外線吸収剤と、光安定剤とを含有する紫外線硬化型樹脂コート層を設けた表面側シートの裏面側に、印刷層、接着剤層、裏面側シートが積層されてなることを特徴とする耐候性積層材料。

【請求項4】 接着剤層は、紫外線硬化型樹脂コート層の紫外線硬化波長とは異なった波長帯の特性吸収波長を有して材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項3に記載の耐候性積層材料。

【請求項5】 紫外線吸収剤は、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系、シアノアクリレート系を用い、光開始剤は、4-ジアルキルアミノアセトフェノン、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノンを用いること特徴とする請求項3又は4に記載の耐候性積層材料。

【請求項6】 表面側シート及び／又は裏面側シートとしてポリエチレン系、ポリプロピレン系、アクリル樹脂系、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ABS樹脂系、その他それらの共重合体を用いることを特徴とする請求項3又は4又は5に記載の耐候性積層材料。

【請求項7】 表面側シートの表面に、紫外線硬化型樹脂コート層の紫外線硬化波長とは異なった波長帯の特性吸収波長を有して材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫外線吸収剤と、光安定剤とを含有する紫外線硬化型樹脂コート層を設け、高圧平面プレスやラミネート加工によりその裏面側に印刷層、接着剤層、裏面側シートを積層することを特徴とする耐候性積層材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐候性材料、耐候性積層材料及びその製造方法に関するものであり、詳し

くは基材や印刷層などの保護効果と光安定効果とを併せ持つ耐候性材料、商店やコンビニエンスストアなどの商品陳列や自動販売機の看板等に好適な耐候性積層材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より表面の耐摩耗性向上の目的で紫外線硬化型樹脂コート（以下、UVコートという）を施すことは良く知られている。このUVコートは、実質的に無溶剤型塗料であり、地球環境に悪影響を与えないという利点を有している。

【0003】一方、商店やコンビニエンスストアの商品陳列に使われる棚板や自動販売機の看板等としては、従来は塗装金属板が用いられていたが、近年では印刷等により綺麗な模様が施された樹脂板が用いられている。これらの棚板や看板等には実用的な性能として、商品保持性、表面の耐摩耗性、耐候性等に優れていることが求められ、さらには地球環境に悪影響を与えることなく、曲げ加工等の後加工適性に優れ、さらには安価であることが望ましい。棚板の場合には衛生性（抗菌性）も必要となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述のUVコートを前記材料に適用した場合には、曲げ加工適性が求められるため、あまり硬い表面コートでは割れを生じて不都合であった。また、当初は柔軟であってもその後の紫外線や熱による劣化に伴い比較的硬質の層となり、曲げ加工適性が低下することもあった。一般に、各種の塗料やインクにおいて耐候安定性を向上させるために紫外線吸収剤や紫外線安定剤を配合することが行われているが、UVコートに紫外線吸収剤を配合することはその硬化を妨げるものとして行われていなかった。そこで、曲げ加工適性と耐候安定性と耐摩耗性、光安定性を同時に実現した材料が希求されていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記に鑑み、光安定剤を配合した紫外線硬化型樹脂組成物において、紫外線の中でも材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫外線吸収剤と、それ以外の波長域にて励起反応を生ずる光開始剤とを組み合わせることにより、耐候安定性、耐摩耗性、光安定性を同時に実現した材料を見出して本発明に至った。また、この材料を、棚板や看板等の材料の表層側シートとして用いることにより、前述の要求特性を満足することも見出した。さらにその際、接着剤層に前記紫外線吸収剤を配合することが望ましいことも見出した。

【0006】即ち本発明は、各種プラスチックシート、フィルム、紙、合成紙等の基材表面にUVコート層を設けてなる材料であって、UVコート層は、UVコート層の紫外線硬化波長とは異なった波長帯の特性吸収波長を有して材料劣化を引き起こす特定の紫外線を吸収する紫

外線吸収剤と、光安定剤とを含有したものであることを特徴とする耐候性材料に関するものである。

【0007】また、本発明は、表面に、前記構成のUVコート層を設けた表面側シートの裏面側に、印刷層、接着剤層、裏面側シートが積層されてなることを特徴とする耐候性積層材料をも提案する。

【0008】さらに、本発明は、表面側シートの表面に、前記構成のUVコート層を設け、高圧平面プレスやラミネート加工によりその裏面側に印刷層、接着剤層、裏面側シートを積層することを特徴とする耐候性積層材料の製造方法をも提案するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】紫外線は、可視光線より波長が短くX線より波長が長い、即ち波長390～1nmの範囲の電磁波をいう。このうち、材料劣化を引き起こすのは200～320nmの波長域であり、この波長域の紫外線を吸収する紫外線吸収剤を配合することにより、材料劣化を防止する。このような紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸系、シアノアクリレート系などを用いることができる。

【0010】また、UVコート層の紫外線硬化に関する波長域が前記の材料劣化を引き起こす波長域と一致する場合には、UVコート層の硬化が紫外線吸収剤により妨げられるため、所定の特性が発揮されない。そのため、UVコート層は、前記の波長域と異なる波長域にて硬化するものを選定する。例えば図1には、種々の光開始剤及び開始助剤の吸光特性を示したが、吸収波長域が300nm以上で硬化するA：4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、B：4-ジエチルアミノアセトフェノン、C：4-ジメチルアミノアセトフェノン、G：4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノンを用いることができる。これに対し、その吸収波長域が前記の材料劣化を引き起こす波長域と一致するD：ベンジル、E：チオキサゾン、F：ベンゾフェノンでは前記紫外線吸収剤に硬化が妨げられて所定の特性を発揮できない。

【0011】尚、紫外線吸収剤は、微細粒子状に分散しているので、図2に示すようにその含有量が多くなると、耐候性が向上する反面、透明性が損なわれてしまう。また、紫外線吸収剤は、材料劣化を引き起こす200～320nmの波長域の紫外線を吸収するが、それ以外の波長域の紫外線についても吸収する能力を有している。即ち、図3に示すようにその含有量が多くなると、UVコート層の紫外線硬化に関する波長域の紫外線も吸収され、硬化を妨げ、硬化速度及び塗膜硬度を低下させる。したがって、この紫外線吸収剤は、これら耐候性、透明性、塗膜硬度、硬化速度を考慮して0.1～5%の範囲で含有させる。

【0012】前記紫外線吸収剤及び光開始剤と共にUVコート層には、光安定剤を0.01～1.0%の範囲で

含有させる。この光安定剤の含有量が0.01%より少ないと、十分な安定化効果が得られず、また1.0%より多いと、光安定剤により、商品価値としての光沢、艶、透明性が損なわれる。より好ましくは0.05～0.5%である。さらに、本発明の耐候性材料を棚板材料として用いる場合には、UVコート層に無機系抗菌剤や毒性の少ない有機系抗菌剤を0.1～6%の範囲で含有させることが望ましい。この抗菌剤の含有量が0.1%より少ないと、十分な抗菌効果が表われない。また、添加量を6%より多くした場合は、抗菌剤を微細分散した場合においても商品価値としての光沢、艶、透明性が損なわれてしまう。より好ましくは0.6～3.0%である。尚、多くの有機系抗菌剤は毒性を有し、しかも使用中に溶出して抗菌効果が長期間継続しないという欠点があるため、無機系抗菌剤や毒性の少ない有機系抗菌剤を用いる。この無機系抗菌剤は、銀や亜鉛が持っている抗菌力を利用したもので、抗菌性リン酸カルシウム（リン酸カルシウムに銀や亜鉛等の抗菌性金属イオンを交換吸着させ、固定化したもの）、抗菌性ゼオライト（アルミナとシリカを原料とする多孔質合成ゼオライトのナトリウムイオンを抗菌性金属の銀、亜鉛のイオンで置換したもの）、抗菌性シリカゲル（シリカゲルを単体とし、チオスルファト銀錯塩を担持させた後、その表面の一部或いは全部をテトラエトキシシランやテトラメトキシシラン等のコーティング材料で被覆したもの）等を用いるが、特にこれらに限定するものではない。

【0013】本発明におけるUVコート層は、それ以外の構成については何等限定するものではない。即ち、紫外線硬化型樹脂としては、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマー若しくはプレポリマーの一種以上と、増感剤を必須成分とし、その他の樹脂、着色剤、ワックス等の種々の添加物を必要に応じて混和するものであり、該紫外線硬化型樹脂のラジカル重合性不飽和二重結合を有するモノマーとしては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等のアルコールに（メタ）アクリル酸をエステル化させたもの、フタル酸、マレイン酸、イソシアヌル酸等にアリルアルコールをエステル化させたもの、若しくはグリシジル（メタ）アクリレートにエステル化させたもの等を用いる。また、透明性を損なわない程度に着色剤を配合しても良い。

【0014】また、UVコート層の硬化に際しても特に限定するものではないが、近年オゾレンレスタイプの高圧水銀ランプが提供されているので、地球環境を考慮した場合にはこれを用いることが望ましい。

【0015】各種プラスチックシート、フィルム、紙、合成紙等の基材表面に前記構成のUVコート層を設ける本発明の耐候性材料は、後述する棚板材料や看板材料等に適用される以外にも、種々の用途への応用が期待される。例えば基材の裏面に接着剤層や粘着剤層を形成

し、看板等の各種の成形体やシート材料の表面、或いはその印刷面などを保護する用途に用いても良い。また、基材の裏面に印刷層（裏印刷）を形成し、さらに接着剤層や粘着剤層を形成しても良い。基材自体がヒートシール性を有する場合などは接着剤層などが不要となる。こうして本発明の耐候性材料は、各種の材料表面に耐候安定性と耐摩耗性、光安定性を同時に付与することができる。

【0016】本発明の耐候性積層材料は、基本的に、前記構成のUVコート層を設けた表面側シート、印刷層、接着剤層、裏面側シートが積層された構成であり、表面側シートや裏面側シートとしては、フィルム状でも板状でも良く、その素材としてはポリエチレン系、ポリプロピレン系、その他 α -オレフィン系、アクリル樹脂系、ポリカーボネート系、ポリエステル系、ポリスチレン系、ABS樹脂系、その他それらの共重合体などを用いることができる。また、UVコート層は表面側シートばかりでなく裏面側シートにも設けるようにしても良い。

【0017】次に、層構成の実施態様について説明する。図4に示す棚板や看板等に用いられる本発明の耐候性材料は、合成紙の表面に印刷が施され、その表裏面にそれぞれ接着剤層を介して前記構成のUVコート層が形成された表面側シート、裏面側シートが一体的に積層された構成である。合成紙の印刷面と接する接着剤層中にも前記紫外線吸収剤が配合されている。この構成の耐候性材料は、UVコート層、表面側シート、接着剤層がそれぞれ透明であるから、合成紙表面に形成した印刷層を表面側から見る事ができる。また、この印刷層は、UVコート層に紫外線吸収剤が配合されているので、その劣化が防止され、印刷直後の綺麗な画像が長期にわたって維持されるものとなる。さらに、その最表面に位置するUVコート層により曲げ加工適性、耐摩耗性、光安定性も同時に付与される。また、表面側に近い接着剤層にも紫外線吸収剤を配合しているため、耐候性が前記UVコート層と併せて倍加し、例えば図5の構成に比べて劣化防止効果がより高いものとなる。

【0018】図5に示す耐候性積層材料は、前記構成のUVコート層が形成された表面側シートの裏面に、裏印刷の手法にて印刷層が形成され、さらにその裏面に接着剤層を介して裏面側シートが一体的に積層された構成である。この構成の耐光性積層材料は、前記図4と同様の特性効果を有するが、前記図4の構成よりも1層少ない層構成であるため、製造コストが安価になる。

【0019】これらの実施態様に示されるように例えば印刷層は両シート間であればどのように形成しても良く、その形成方法についても何等限定するものではない。また、前記図4のように両シート間に合成紙やその他のシート材料を介在させて耐候性材料全体の強度や硬度、厚みを調整するようにしても良いし、特に介在させなくても良い。さらに、一体化方法についても特に限定

するものではないが、加熱、加圧を行う高压平板プレスやラミネート加工により一体化させ、表面を平均粗さとして $1\sim 15\mu\text{m}$ に平滑化することが望ましい。

【0020】

【実施例】〔実施例1〕以下の材料を用いて、耐候性材料を製造した。

紫外線吸収剤；旭電化社製 ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系

商品名『LA-32』、『1413』、『LA-52』、『LA-305』

耐候性接着剤；東洋モートン社製

商品名『TX-1477』、『MHS-3904』、『MX-1522/AD-360B』

光安定剤；旭電化社製 ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）

商品名『LA-77』、『LA-82』、『LA-87』

抗菌剤；タイショーテクノス社製 亜鉛系

商品名『バイオサイド3000D』

印刷物として、PP系合成紙にUV印刷を行った。A-PET（三菱樹脂社製『デアクレールA-2012』）0.4mmフィルムの片面に紫外線吸収剤2%と光安定剤0.5%と抗菌剤1%とを配合したUVコート剤を $5\text{g}/\text{m}^2$ 塗布した。前記印刷物の両面に、紫外線吸収剤を2%添加した耐候性接着剤を $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、それぞれの外側に前記A-PET 0.4mmフィルムを積層し、さらに高压平板プレス機にて加熱、プレスを行い、一体化を図った。こうして得られた耐候性材料について、棚板材料としての仕様における耐候安定性、光沢性、スクラッチ（耐摩耗）性、曲げ加工適性、光安定性、抗菌性についてそれぞれ調べたところ、曲げ加工での表面割れは発生せず、その他の試験でも良好であった。

【0021】〔実施例2〕表面側シート、裏面側シートとして以下の材料を用いて、耐候性積層材料を製造した。

紫外線吸収剤添加ポリプロピレンシート；上総化成社製（以下、サンカットPPシートと略す）

サンカットPPシート0.75mmの裏面にUVインキを用いて絵柄を印刷した。表面には前記実施例1と同様にUVコート剤を塗布した。次に、その裏面側に、前記実施例1と同様の耐候性接着剤を $2\text{g}/\text{m}^2$ 塗布し、さらにその裏面にサンカットPPシートを積層し、高压平板プレス機にて加熱、プレスを行い、一体化を図った。こうして得られた耐候性積層材料について、看板材料としての仕様における耐候安定性、光沢性、美粧性、光安定性についてそれぞれ調べたところ、耐候劣化が起らず、その他の試験でも良好であった。

【0022】〔比較例1〕前記実施例1に用いた材料に対して、表面のUVコート剤に紫外線吸収剤を配合しない以外は同様に耐候性材料を製造した。得られた耐候性材料は、光沢性や耐摩耗性については良好であったが、

曲げ加工時に表面に割れが発生して不良であり、サンシャインカーボンアーク、或いはキセノンアークによる促進耐候性試験にても耐候性が悪かった。

【0023】以上本発明を実施例に基づいて説明したが、本発明は前記実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載の構成を変更しない限りどのようにも実施することができる。

【0024】

【発明の効果】以上説明したように本発明の耐候性材料は、耐候安定性、耐摩耗性、光安定性を同時に実現した材料であり、棚板材料や看板材料、その他多種の用途への利用が期待されるものである。

【0025】また、本発明の耐候性積層材料は、耐候性

に優れ、曲げ加工等の後加工適性が良く、傷付きの少ないものとなり、商品価値の向上が図れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】光開始剤及び開始助剤の吸光特性を示すグラフである。

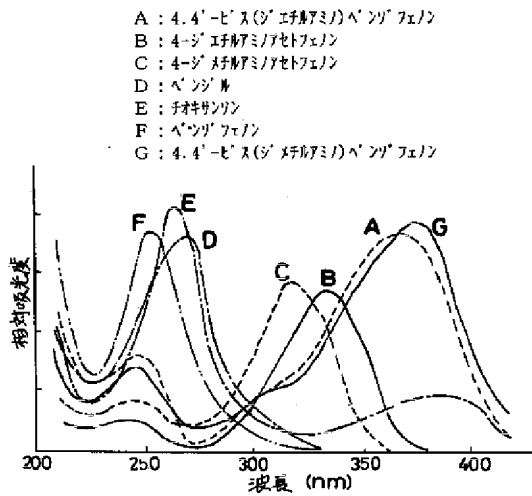
【図2】紫外線吸収剤の含有量と耐候性、透明性との相関を示すグラフである。

【図3】紫外線吸収剤の含有量と塗膜硬度、硬化速度との相関を示すグラフである。

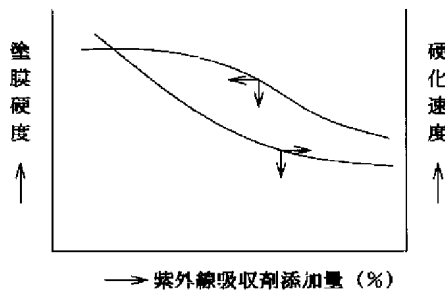
【図4】本発明の耐候性材料の一実施態様を示す層構成図である。

【図5】本発明の耐候性積層材料の他の一実施態様を示す層構成図である。

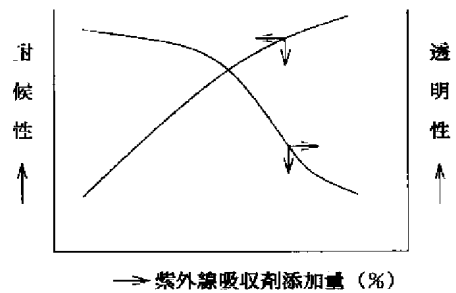
【図1】



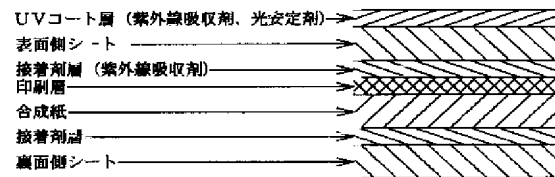
【図3】



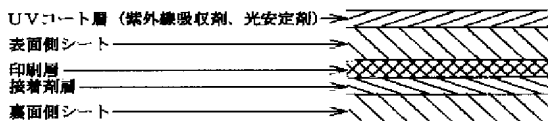
【図2】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4D075 AE03 CA32 DA04 DB31 DB36
DB43 DB48 EA21 EA35 EC47
4F100 AH02H AH03H AH10H AK01A
AK01B AK04C AK04D AK07
AK07C AK07D AK12C AK12D
AK25C AK25D AK41C AK41D
AK42 AK45C AK45D AK74C
AK74D AL01C AL01D BA02
BA04 BA07 BA10C BA10D
CA05B CA05C CA07B CA07C
CA12 DG10A GB90 JB14B
JL09